

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月15日
Date of Application:

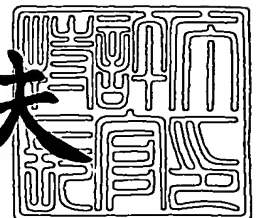
出願番号 特願2003-110686
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-110686]

出願人 三菱瓦斯化学株式会社
Applicant(s):

2003年10月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3090698

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-089

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05K 3/42

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京工場内

【氏名】 池口 信之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京工場内

【氏名】 羽崎 拓哉

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色された金属ドリル孔あけ用滑剤シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属箔の少なくとも片面に、プライマー層及び樹脂組成物層が付着した積層板又はプラスチック板の孔あけ用滑剤シートの、プライマー層またはプライマー層及び樹脂組成物層に着色剤を配合することを特徴とする着色された金属ドリル孔あけ用滑剤シート。

【請求項 2】 該着色剤が水溶性である請求項 1 記載の着色された金属ドリル孔あけ用滑剤シート。

【請求項 3】 該着色剤がノンハロゲンの着色剤である請求項 1 又は 2 記載の着色された金属ドリル孔あけ用滑剤シート。

【請求項 4】 該滑剤シートの樹脂が水溶性樹脂である請求項 1、2 又は 3 記載の着色された金属ドリル孔あけ用滑剤シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、プリント配線板を製造する際に、銅張積層板の表面に配置して金属ドリルで孔あけする時に使用する滑剤シートに関するものであり、これを用いて得られた貫通孔は主として小型プリント配線板のスルーホールとして使用され、小径スルーホールを有する半導体プラスチックパッケージ、マザーボード等として使用される。

【0002】

【従来の技術】

半導体プラスチックパッケージ等に用いられる高密度プリント配線板においては、近年益々スルーホールの極小径化が進み、最小径が0.15mm以下となるものが一般に見られるようになってきた。このような小径の孔をあける場合のエントリーシートとして、アルミニウム箔単体ではドリルの摩耗を低減できない、孔位置精度が向上しない、孔壁粗さが大きい等の問題が発生してきている。これに対応して、近年はアルミニウム等の金属箔の片面に滑剤樹脂を付着させて使用し、ド

リルの長寿命化、孔位置精度の向上、孔壁の粗さの改善を行うようになってきている。この目的のために、金属箔の片面に樹脂組成物層を厚さ0.1～3.0mm付着させる事が知られているが（例えば、特許文献1参照。）、樹脂が透明なものを使用しているため、樹脂層厚みが薄い場合には滑剤シート使用時に、本来は滑剤樹脂が付着した面を上にして配置するのを裏返しに使用する問題が多発してきており、これによって孔品質が悪いものが発生していた。

【0003】

【特許文献1】 特開平5-169400号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上の問題点を解決するため、プライマー層またはプライマー層及び樹脂組成物層に着色剤、さらに好ましくはノンハロゲンの水溶性の着色剤を添加して滑剤シートの表裏を明確にするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、以上の問題点を解決するために、金属箔の片面にプライマー層及び樹脂組成物層が付着した積層板又はプラスチック板の孔あけ用滑剤シートにおいて、プライマー層またはプライマー層及び滑剤樹脂組成物層に、好適にはノンハロゲンの着色剤を配合して表裏を明確にし、孔あけ時の配置間違いをなくすものである。樹脂組成物層単独に着色するよりも、プライマー層またはプライマー層及び樹脂組成物層に着色した方が、斑が出来にくく、きれいに着色ができる。又、ノンハロゲンの着色剤を配合することにより、環境に配慮した孔あけ用滑剤シートを得ることができる。加えて滑剤樹脂層は水に溶解しない樹脂を使用するものもあるが、アルミニウムのリサイクル上、更には滑剤樹脂が銅張積層板スルーホール内に付着した場合に容易に溶解除去できるように水溶性の樹脂を使用するものが多く、この場合は該着色剤が水溶性のものを好適には使用する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明は、金属箔の少なくとも片面に、好適にはノンハロゲン着色剤を配合し

たプライマー樹脂層を付着後に滑剤樹脂層を形成した、表裏の区別が明確な孔あけ用滑材シートに関するものである。本発明の滑材シートの樹脂は一般に公知のものが使用される。これは一般の熱硬化性樹脂及び／又は熱可塑性樹脂、更には水溶性樹脂を使用した公知のものであり、金属箔との密着性を向上するために使用するプライマー樹脂中に着色剤を選択して添加する。孔あけした貫通孔内に異物として残存しないためには、水溶性樹脂を使用した滑剤シートが好適に使用される。この水溶性樹脂は、仮に孔内に残存しても水で洗浄することにより溶解除去できる。

【0007】

本発明で使用する滑剤シートに使用する樹脂は特に限定はなく、例えば特開平13-347493号等示される熱硬化性樹脂、特開平13-146600号、特開平13-347602号等示される熱可塑性樹脂、特開平5-16940号、特許第2855819号、特許第2855820号、特許第2855821号、特許第2855823号、特許第2855824号、特許第2828129号、特許第3169026号等に使用されている水溶性樹脂等が使用できる。更に公知の熱硬化性樹脂組成物、熱可塑性樹脂組成物、光硬化性、その他の樹脂組成物が使用でき、又これらの混合物も使用できる。この樹脂組成物中には各種添加剤が添加可能であり、具体的には、各種有機、無機充填剤等が目的に合わせて適宜添加されている。

【0008】

金属箔と樹脂組成物の密着が悪い場合には、密着力を向上するために、まず金属箔上に一般に樹脂から成るプライマー層を、好適には厚さ0.5～15 μ m付着させる。本発明では、少なくともこのプライマー層に表裏を確認するための着色剤を配合する。もちろん、その上に形成する滑剤樹脂層にも添加可能であるが、表裏が確認できれば良く、好適にはプライマー層だけに添加する。

【0009】

本発明の着色剤は、一般に公知の有機、無機顔料又は染料が使用できる。具体的には、有機顔料としては、レーキレッド、ハンザイエロー、 β -ナフトール、ナフトールAS、ベンズイミダゾロン、ジスアゾイエロー、ピラゾロン等のアゾ系顔料、フタロシアニン、キナクリドン、ジオキサジン、ペリレン、チオインジゴ

、アンサンスロン、イソインドリン、イソインドリノン、インダンスレン、キノフタロン、金属錯体、ピロロピロール、等の多環式顔料が、フタロシアニングリーン、銅フタロシアニンブルー、ニッケルフタロシアニンブルー、アルミフタロシアニンブルー、アルカリブルー、スカイブルー、紺青、群青、インジゴ、モノアゾイエロー、ベンツイミダゾロンイエロー、アントラキノニイエロー挙げられ、1種或いは2種以上を組み合わせ、目的とする色調として使用される。

【0010】

有機染料としては、食用色素が好適に使用される。これは殆どが水溶性であり、毒性が極めて低く、この点からも好ましい。具体的には、1H-ピラゾール-3-カルボン酸, 4,5-ジハイドロ-5-オキシ-1-(4-スルホニル)-4-[(4-スルホニル)アゾ]-, トリナトリウム塩(黄色4号)、2-ナフタレンスルホン酸, 6-ヒドロキシ-5-[(4-スルホニル)アゾ]-, ジナトリウム塩(黄色5号)等の黄色色素類; 2,7-ナフタレンジスルホン酸, 3-ヒドロキシ-4-[(4-スルホ-1-ナフタレン)アゾ]-, トリナトリウム塩(赤色2号)、スピロ-[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-[9H]キサントン]-3-ワン-3', 6'-ジヒドロキシ-2', 4', 5', 7'-テトライオド-, ジナトリウム塩(赤色3号)、6-ヒドロキシ-5-[(2-メトキシ-5-メチル-4-スルホフェニル)アゾ]-2-ナフタレンスルホン酸ジナトリウム塩(赤色40号)、1,3-ナフタレンジスルホン酸, 7-ヒドロキシ-8-[(4-スルホ-1-ナフタレン)アゾ]-, トリナトリウム塩(赤色102号)、スピロ-[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-[9H]キサンセン]-3-ワン, 2', 4', 5', 7'-テトラブロム-4,5,6,7-テトラクロロ-3', 6'-ジヒドロキシ-, ジナトリウム塩(赤色104号)、スピロ-[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-[9H]キサンセン]-3-ワン, 4,5,6,7-テトラクロロ-3', 6'-ジヒドロキシ-2', 4', 5', 7'-テトライオド-, ジカリウム塩(赤色105号)等の赤色素類; ベンゼンメタナミニウム, N-エチル-N-[4-[[4-[エチル[(3-スルフェニル)メチル]アミノ]フェニル](2-スルホフェニル)メチレン]-2,5-シクロヘキサジエン-1-イリジン]-3-スルホ-, ヒドロキシド, 分子内塩, ジナトリウム塩(青色1号)、1H-インドール-5-スルホン酸, 2-(1,3-ジヒドロキシ-3-オキソ-5-スルホ-2H-インドール-2-イリジン)-2,3-ジハイドロ-3-オキソ-, ジナトリウム塩類等の青色色素類が挙げられる。これらの着色剤はハロゲン含有物、ノンハ

ロゲンのものいずれも使用可能であるが、この中でも、環境面からは好適にはハロゲンを含まない顔料が好ましい。又、水溶性のものが孔内に残存した場合に水で洗浄除去できるので好ましい。添加量は特に限定はないが、好適には樹脂中の0.1~5重量%を添加する。無機顔料としては、酸化チタン等の公知の着色顔料が挙げられる。もちろん、有機、無機顔料との混合物も使用し得る。又、公知の染料も使用できる。

【0011】

樹脂層は金属箔の片面あるいは両面に形成しても良い。金属箔の両面に樹脂層を形成する場合は、例えば、孔あけ対象物側はバリ防止の固い樹脂を、ドリル側は滑剤を含んだ柔らかい樹脂を配置し、両面の樹脂の役割分担をさせることも可能である。このような形の滑剤シートの場合は、表裏の区別は重要である。この場合、片面だけ着色する方法、両面をそれぞれ異なる色調で着色する等の方法で表裏の区別ができるようにする。もちろん、(1)プライマー樹脂として、水溶性でない熱硬化性樹脂及び／又は熱可塑性樹脂を使用し、着色剤は水溶性でないもの、又は水溶性のものを使用する方法、(2)プライマー樹脂として水溶性樹脂を使用し、これに好ましくは水溶性着色剤を添加するが、水溶性でない着色剤も使用可能で、均一分散して使用する。(3)プライマー樹脂として、これらの樹脂の混合物を使用し、着色剤は水溶性でないもの又は水溶性のものを使用する方法、(4)プライマー樹脂自体が着色したものを使用方法等、いろいろな組み合わせが考えられ、限定するものではない。しかしながら、使用後の金属箔の回収、リサイクル等の点からは水溶性樹脂と水溶性着色剤の組み合わせが好ましく、使用後に水で溶解除去してから金属箔をリサイクルすることが容易となる。本発明でノンハロゲンとは、JPCA規格(JPCA-ES-01-1999)記載のICP測定法で塩素、臭素それぞれのハロゲン含有量が0.09% (900ppm)以下のものを言う。

【0012】

これらの顔料、染料をプライマー樹脂と混合する方法は公知の方法が使用し得る。上記顔料、染料と樹脂からなる組成物を作製する方法は、特に限定しないが、例えばニーダー等で無溶剤にて高温で練り、シート状に押し出す方法、溶剤或いは水に溶解する樹脂組成物を用い、これに着色剤粉体を加え、均一に攪拌混合

して溶解又は分散し、塗料として金属箔表面に塗布、乾燥して皮膜とする方法、スプレーで金属箔面に直接吹きかける方法、フィルムに塗布、乾燥してシート状にする方法、有機、無機基材に含浸、乾燥して基材入りシートとする方法等、一般に公知の方法が使用し得る。好適には、直接金属箔に塗布する。顔料は微粒子のものを使用し、プライマー樹脂組成物中に分散或いは溶解して使用する。染料は溶剤及び／又は水に溶解或いは分散させてプライマー樹脂組成物に添加するか、プライマー樹脂組成物中に直接添加して分散或いは溶解して使用する。プライマー樹脂層の厚さは、特に限定はないが、好適に $0.5\sim 15\mu\text{m}$ となるようにする。又。プライマー樹脂層だけでなく、その上に付着させる滑剤樹脂層にも着色剤を添加したものを使用しても良い。

【0013】

プライマー樹脂組成物を塗布する金属箔は、特に制限はなく、例えば上記特許で使用されているものが使用され得る、好適には厚さ $50\sim 500\mu\text{m}$ 、更に好適には $80\sim 200\mu\text{m}$ の硬質、軟質、又はこの組み合わせのアルミニウム箔(特開平11-48196号等)が使用される。具体的には、硬質アルミニウム、軟質アルミニウム、純アルミニウム、軟鉄、ニッケル、銅等、及びそれらの合金が使用できる。価格、作業性等の点から、好適にはアルミニウム類を使用する。更にアルミニウムの表面を物理的、化学的处理等の公知の方法で好ましくは $0.5\sim 4\mu\text{m}$ の凹凸を付けたものも使用される。

【0014】

本発明の滑剤シートは、積層板又はプラスチック板の少なくとも最上面に配置し、該最上面側から金属ドリルで孔あけを行う際に使用される。この孔あけに使用する積層板又はプラスチック板は、銅箔を張っていない積層板、片面或いは両面に銅箔を張った銅張積層板、これを用いて得られた多層板、銅張フレキシブルシート、リジットフレキ板、ポリカーボネート板、アクリル板等が挙げられる。

【0015】

【実施例】

以下に実施例、比較例で本発明を具体的に説明する。尚、特に断らない限り、『部』は重量部を表す。

(実施例 1) •

滑剤用樹脂として分子量50万のポリエチレンオキサイド 35部、分子量900のポリグリセリンモノステアレート 65部を用い、これらを130℃のニーダーを用いて窒素ガスシール下に1時間混練して粘度16万ポイズの混合物を得た。これを用い、130℃の加熱ロールを通して厚さ0.05mmのシートAを得た。一方、厚さ100 μ mの硬質アルミニウム箔の片面に、分子量 20,000~25,000、800ポイズ(at200℃)である末端水酸基の飽和ポリエステル樹脂10部とヘキサメチレンジイソシアネート 3部とをトルエン/メチルエチルケトン=3/1の混合溶剤に溶解して濃度10wt%とした後、これにハロゲンを含まない青色顔料(フタロシアニンブルー)を3部添加して均一に溶解混合したものを塗布し、100℃で1時間乾燥して厚さ5 μ mのプライマー皮膜を形成した。上記で得た皮膜形成アルミニウム箔の皮膜の上に上記シートAを重ね、熱ロールで圧着して一体化し、片面青色に着色した滑剤シートBを得た。表裏の区別は明白である。この滑剤シートBを厚さ0.4mmのBTレジン銅張積層板3枚の上側に滑剤樹脂層が上を向くように配置し、下側には厚さ1.5mmの紙フェノール積層板を配置し、ドリルビット0.15mm ϕ 、回転数16万r.p.m.、送り速度15 μ m/rev.にて孔あけを行い、孔の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0016】

(実施例2)

プライマー樹脂として100部の中に赤色のノンハロゲン着色剤(食用赤色2号)を2部添加した水溶性ポリウレタン樹脂組成物を厚さ10 μ mとなるように、厚さ100 μ mの両面凹凸(凹凸平均1.6 μ m、Max.2.7 μ m)硬質アルミニウム箔の片面に塗布し、この上に実施例1で得られた樹脂シートAを重ね、ラミネートして接着し、一体化して金属ドリル貫通孔あけ滑剤シートDを作製した。得られた滑剤シートDを、実施例1と同様にして孔明け評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0017】

(比較例 1、2)

実施例1、2において、着色剤を使用せずに、滑剤シートの樹脂層が下を向く配置で孔あけを行った。評価結果を表1に示す。

(比較例 3)

実施例 1 において、アルミニウム箔だけを使用して同一条件で孔あけを行った。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 1 8 】

(表 1)

項目	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
バリ (μm)	2	2	11	12	3
孔位置精度					
(AVG+3 σ)	25	27	51	55	62
(最大 μm)	27	29	77	72	75
孔壁粗度(最大 μm)	7	6	14	17	29

【 0 0 1 9 】

< 孔位置精度測定方法 >

3枚重ね積層板の最下板の裏側について、ビット 5 本 * 3000 穴 / 本 = 15000 穴の孔の指令座標とのズレを測定し、その平均値 + 3 σ と最大値を示した。

【 0 0 2 0 】

【発明の効果】

本発明の着色した滑剤シートを用いることにより、表裏の間違いもなく配置でき、水溶性樹脂を使用したものは孔壁に樹脂が付着した場合にもその後の工程で水洗除去でき、工業的に実用性の高いものが得られた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 表裏の間違いがなく配置でき、環境に優しく、ドリルによる孔あけに優れた滑剤シートを得る。

【解決手段】 金属箔の少なくとも片面に着色剤、好適にはノンハロゲンの顔料又は染料を添加したプライマー樹脂層を付着させる。

【効果】 使用時に表裏の判別を間違えることがなく、環境に配慮した滑剤シートを得ることができた。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-110686
受付番号	50300623705
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成15年 4月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月15日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 1 0 6 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社